

PAT-NO: JP404074845A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04074845 A

TITLE: HYDROGEN STORAGE ALLOY

PUBN-DATE: March 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISHIMURA, KOICHI

FUJITANI, SHIN

YONEZU, IKURO

FURUKAWA, AKIO

SAITO, TOSHIHIKO

INT-CL (IPC): C22C027/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a hydrogen storage alloy useful for a heat driving type refrigeration system or the like by preparing an alloy constituted of specified ratios of Ti, Cr, Mn, V or the like.

CONSTITUTION: A hydrogen storage alloy having a compsn. expressed by  $\text{TiCr}_{x\text{Mn}_y\text{M}_2}$  where M denotes V, Y, Nb, Ta, Zr or one kind among rare earths or a mixture thereamong as well as  $1.3 \leq X+Y+Z \leq 2.2$ ,  $0.3 \leq X/(Y+Z) \leq 6.0$  and  $2.0 \leq (X+Y)/Z \leq 20$  are satisfied is prepd. This hydrogen storage alloy combinedly has excellent properties of equilibrium hydrogen pressure (about  $\leq 20$  atm at 20 to 35 $^{\circ}$ C), a high amt. of hydrogen to be absorbed (about  $\geq 1.0$  wt.%), plateau width (about  $\geq 0.5$  wt.%) and the easiness of activation required for a heat driving type refrigeration system or an actuator, and its contribution to the establishment of the elemental technique of a hydrogen energy system is extremely high.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

Page 224, Table 1  
Alloy A

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-74845

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月10日

C 22 C 27/06

7371-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 水素吸蔵合金

⑯ 特 願 平2-191125

⑰ 出 願 平2(1990)7月18日

⑱ 発 明 者	西 村	康 一	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	藤 谷	伸	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	米 津	育 郎	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	古 川	明 男	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	齋 藤	俊 彦	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社		大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣		外2名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水素吸蔵合金

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式:  $TiCr_xMn_yM_z$ 、MはV, Y, Nb, Ta, Zrまたは希土類元素の一種あるいは混合物からなり、 $1.3 \leq X+Y+Z \leq 2$ 、 $2.0 \leq X/(Y+Z) \leq 6.0$ 、 $2.0 \leq (X+Y)/Z \leq 2.0$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

(2) MがYであることを特徴とする、特許請求範囲第1項に記載の水素吸蔵合金。

(3) 熱駆動型冷凍システムに利用され、 $2.0 \leq (X+Y)/Z \leq 8.0$ であることを特徴とする特許請求第1項に記載の水素吸蔵合金。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は、熱駆動型冷凍システムまたはアクチュエーター等に用いる水素吸蔵合金に関するものである。

## (ロ) 従来技術

化石資源枯渇によるエネルギー事情の悪化及び炭酸ガスによる地球温暖化現象の顕在化等の環境問題により、現在の石油、電力を中心とするエネルギーシステムの代替として資源的に無尽蔵、かつクリーンな水素を用いたエネルギーシステムが有望視され、種々の水素エネルギー技術開発が盛んに行われている。

この中で、とりわけ大量の反応熱を伴って水素を大量に吸収・放出する水素吸蔵合金材料の開発は、水素エネルギーシステム要素技術である水素の貯蔵、輸送及び熱・機械エネルギー変換用の機能材料として極めて重要である。

ところで、上記の水素吸放出に伴う反応熱を利用する熱駆動型冷凍システムや、水素圧力を利用するアクチュエーターに用いる水素吸蔵合金に於ては、その平衡水素圧力は高いほうがよいが、安全上の面から常圧で5~20atmの範囲であることが必要である。また、特に熱駆動型冷凍システムにおいては、システムの構成上必用不可欠で

ある冷却水に用いる市水の温度が20～35℃であることから、平衡水素圧力は20～35℃の範囲内で10 atm程度が適当である。また実用上、水素吸収量は1.0 wt %以上が好ましく、プラトーの幅が0.5 wt %以上であり、更に合金が容易に活性化されることも必要である。

公知の水素吸蔵合金の中で、水素吸収量の面から熱駆動型冷凍システム、あるいはアクチュエーターに適した合金として、例えば特公昭59-7774、特公昭60-4256、特公昭61-59389に示されるTi-Cr系合金が挙げられる。しかし、熱駆動型冷凍システム用として、あるいはアクチュエーター用として、平衡圧力、水素吸収量、プラトーの幅、活性化の容易さのいずれの特性についても優れた合金系は今だ開示されていない。

#### (ハ) 本発明が解決しようとする課題

本発明は、上記の点に鑑みなされたものであって、熱駆動型冷凍システム及びアクチュエーターに対して要求される平衡水素圧力(常温で5～2

より、熱駆動型冷凍システム、あるいはアクチュエーターに対して要求される平衡水素圧力(常温で5～20 atmの範囲)、優れた水素吸収量(1.0 wt %以上)とプラトーの幅(0.5 wt %以上)、及び活性化の容易さを兼ね備えた水素吸蔵合金を得ることができる。

なお組成式が $TiCr_xMn_yM_z$ で表される合金において、 $X+Y+Z$ の値が1.3未満、あるいは2.2より大きいと水素吸収量が1.0 wt %未満となり実用には不十分であつて、 $X/(Y+Z)$ の値が0.3未満であるとヒステリシスが大きくなるため実用には不十分である。また、 $X/(Y+Z)$ の値が6.0より大きいとプラトーの幅が0.5 wt %未満となり実用には不十分である。また、 $(X+Y)/Z$ が2.0未満では平衡圧力が5.0 atm未満と低くなり過ぎ、 $(X+Y)/Z$ の値が2.0より大きくなると平衡圧力が20 atmより高くなり過ぎ、共に上記の要求を満たさない。

#### (ヘ) 実施例

0 atmの範囲)、優れた水素吸収量(1.0 wt %以上)とプラトーの幅(0.5 wt %以上)、及び活性化の容易さを兼ね備えた水素吸蔵合金材料を提供することを目的とする。

#### (ニ) 課題を解決するための手段

このため本発明の水素吸蔵合金は、組成が、 $TiCr_xMn_yM_z$ で表され、MはV、Y、Nb、Ta、Zrまたは希土類の一種あるいは混合物からなり、且つ  $1.3 \leq X+Y+Z \leq 2.2$ 、 $0.3 \leq X/(Y+Z) \leq 6.0$ 、 $2.0 \leq (X+Y)/Z \leq 20$ であることを特徴とする。

#### (ホ) 作用

大量の水素吸収量を持つ水素吸蔵合金であるTi-Cr-Mn3元合金は常温で50 atm以上の高い平衡圧力を持つ。このためMnに対し、平衡水素圧力を大きく低下させる効果を持つV、Y、Nb、Ta、Zrまたは希土類元素の一種あるいは混合物、特にYにより置換し、水素吸収量及びプラトーの幅を各々1 wt %以上、0.5 wt %以上に維持するために組成比を調整することに

#### <実施例>

所定量のTi、Cr、V、Y、Nb、Ta、Zr、Mnまたは希土類の一種あるいは混合物の粉末混合体をプレスした後、アルゴンアーク溶解炉にてこれを溶解し、第1図のA～Eに示す本発明の水素吸蔵合金に係る組成のボタン状合金塊を得た。尚、ここで用いた合金原料Ti、Cr、V、Y、Nb、Ta、Zr、Mnは99.9%の純度を持つ。

#### <比較例>

実施例と同様にして、所定量のTi、Cr、Mn、Cu粉末混合体をプレスした後、アルゴンアーク溶解炉にてこれを溶解し、第1図のF～Gに示す、公知の水素吸蔵合金(特公昭59-7774、特公昭60-4256)の組成を持つボタン状合金塊を得た。尚、ここで用いた合金原料はいずれも99.9%の純度を持つ。

以上のようにして得た実施例及び比較例に係る合金塊を100メッシュ程度に粉砕し、水素化平衡特性試験に供した。これらの試験に先立ち活

性化処理を行ったところ、Yにより置換した合金は常温での真空排気及び10 atmの水素加圧により容易に水素吸収を開始させることができた。

また、他の置換元素による合金も80℃での真空排気及び常温、10 atmの水素加圧により容易に水素吸収を開始させることができた。水素化平衡特性試験は、公知のジーベルツ装置を用いた圧力-水素吸収量等温線図の測定により行った。

以上の特性試験の結果を対比して、第1図に示す。また、実施例及び比較例に係る合金の特性試験結果から代表例として、Aで示すTiCr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>V<sub>z</sub>合金（実線）、及びFで示すTiCrMn<sub>1-x</sub>合金（破線）の平衡水素圧力と水素吸収量の関係を第2図に示す。

第1図及び第2図より、本発明による水素吸蔵合金は常温で平衡圧力が5 atm以上20 atm以下、水素吸収量が1.0 wt%以上、かつプラト-の幅が0.5 wt%以上であり、熱駆動型冷凍システムあるいはアクチュエーター用水素吸蔵合金として要求される特性を満足することが認め

／(Y+Z)の値に対するプラト-の幅を第4図に示した。同図より、X／(Y+Z)の値が6.0より大きければ0.5 wt%のプラト-の幅を維持できなくなり、実用には不十分であることが分かる。

次に、組成比と平衡水素圧力の関係を調べるために実施例に示す本発明の水素吸蔵合金のうちMがVである場合のTiCr<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>V<sub>z</sub>について(X+Y)／Zの値に対する平衡水素圧力を第5図に示した。同図より、(X+Y)／Zの値が2.0未満、もしくは2.0より大きければ、常温での平衡水素圧力が5 atm未満、もしくは20 atmより大きくなるため、実用には不十分であることが分かる。

特に、熱駆動型冷凍システム用材料として用途を制限する場合には、平衡圧力が常温で10 atm程度が適当であるため(X+Y)／Zの値が2.0以上、8.0以下であることが望ましいことが分かる。

尚、置換元素MがV以外の場合も同様の結果を

られる。

一方、比較例で示される水素吸蔵合金は、水素吸収量、プラト-の幅に関しては要求される特性を満足するが、常温での平衡水素圧力が20 atm以上の高圧となるため上記の要求される特性を満足しないため実用には適さないことが分かる。

次に、組成比と水素吸収量の関係を調べるために実施例に示す本発明の水素吸蔵合金のうちMがVである場合のTiCr<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>V<sub>z</sub>について、X+Y+Zの値に対する水素吸収量を第3図に示した。同図より、X+Y+Zの値が1.3未満、もしくは2.2より大きければ、1.0 wt%の水素吸収量を維持できなくなり実用には不十分であることが分かる。また、X／(Y+Z)の値が0.3未満であると、ヒステリシスが大きくなるため(吸収・放出圧力の自然対数値で1以上)実用には不十分である。

次に、組成比とプラト-の幅の関係を調べるために実施例に示す本発明の水素吸蔵合金のうちMがVである場合のTiCr<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>V<sub>z</sub>についてX

得た。

以上のように、本発明の水素吸蔵合金は熱駆動型冷凍システムあるいはアクチュエーターに対して要求される平衡水素圧力(20~35℃で20 atm以下)、優れた水素吸収量(1.0 wt%以上)とプラト-幅(0.5 wt%以上)、活性化の容易さを兼ね備えた優れた特性を持つ。

#### (ト) 本発明の効果

本発明の水素吸蔵合金により、初めて、実用的な熱駆動型冷凍システム及びアクチュエーターが可能となり、水素エネルギーシステムの要素技術確立に対する寄与は極めて大きい。

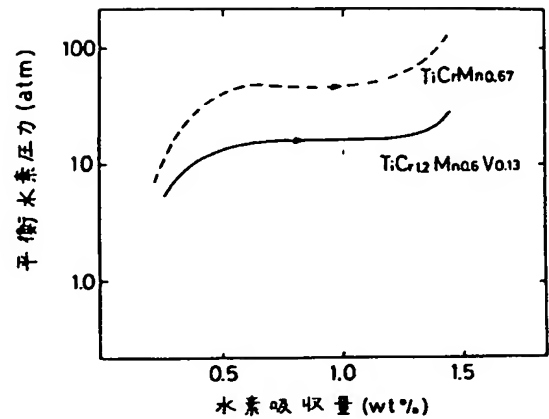
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の水素吸蔵合金と従来の水素吸蔵合金の特性を対比する対比図、第2図は、本発明の水素吸蔵合金の実施例に係るTiCr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>V<sub>z</sub>合金、及び従来の水素吸蔵合金である比較例に係るTiCrMn<sub>1-x</sub>合金の平衡水素圧力と水素吸収量の関係を示す関係図、第3図は、本発明の水素吸蔵合金の実施例に係るTiC

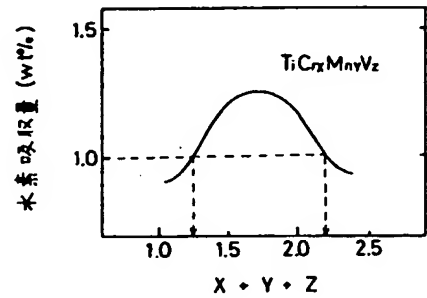
$r_2Mn_1V_2$ 合金における、 $X+Y+Z$ の値と水素吸収量の関係を示す関係図、第4図は、本発明の水素吸蔵合金の実施例に係る $TiCr_2Mn_1V_2$ 合金における、 $X/(Y+Z)$ の値とプラトー幅の関係を示す関係図、第5図は、本発明の水素吸蔵合金の実施例に係る $TiCr_2Mn_1V_2$ 合金における、 $(X+Y)/Z$ の値と平衡水素圧力の関係を示す関係図である。

出願人 三洋電機株式会社  
代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)

第2図



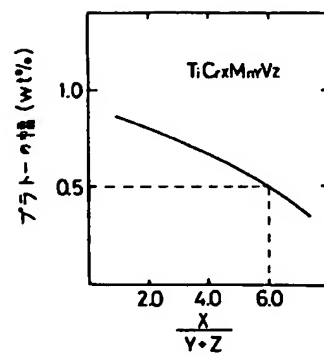
第3図



第1図

No	組成	平衡水素圧力 (35℃, atm)	水素吸収量 (wt%)	備考
A	TiCr <sub>12</sub> Mn <sub>0.6</sub> V <sub>0.13</sub>	16.5	1.20	実施例
B	TiCr <sub>12</sub> Mn <sub>0.6</sub> Y <sub>0.13</sub>	10.0	1.07	実施例
C	TiCr <sub>12</sub> Mn <sub>0.6</sub> Nb <sub>0.13</sub>	9.31	1.17	実施例
D	TiCr <sub>12</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ta <sub>0.13</sub>	6.63	1.25	実施例
E	TiCr <sub>12</sub> Mn <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.13</sub>	7.18	1.10	実施例
F	TiCrMn <sub>0.6</sub>	46.2	1.22	比較例
G	TiCrMn <sub>0.6</sub> Cu <sub>0.13</sub>	28.5	1.18	比較例

第4図



第5図

